

⑩ 特許公報

⑫ 公告 昭和47年(1972)7月17日

発明の数 1

(全3頁)

1

⑭ 成型用樹脂組成物

⑮ 特 願 昭44-88420

⑯ 出 願 昭44(1969)11月6日

⑰ 発 明 者 小川正夫

東京都世田谷区烏山町844

同

阪口文雄

横浜市保土ヶ谷区中希望が丘174

昭和電工希望が丘寮

同

矢戸喜八

横浜市港南区下永谷町659

⑱ 出 願 人 昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1の13の9

代 理 人 弁理士 小田島平吉 外1名

発明の詳細な説明

本発明はアイソタクチックポリプロピレンを主要成分とする低温耐衝撃性の成型用樹脂組成物に関する。更に詳しくは、Aアイソタクチックポリプロピレン、B高密度ポリエチレン、Cゴム状の

5 スチレン-ブタジエン共重合体及びDエチレン-プロピレン-非共役ジエン三元重合体の特定配合比から成り、高い曲げ剛さとすぐれた低温耐衝撃とを兼備した四成分系の樹脂組成物に関する。

従来アイソタクチックポリプロピレン(以下 25 PPと略記)の短所である耐衝撃性を改良するため、これに少量のエラストマー成分を混合した各種の組成物が提案されている。しかしながら、これら多くの組成物は耐衝撃性が或る程度改善されているにも拘らず、一方PPの長所であるところ30の曲げ剛さは可成り犠牲にされ低下している。例えば特公昭39-25188号、同43-6532号、同43-13377号及び同44-11539号には、PPに対しポリエチレンと、ゴム状のエチレン-プロピレン共重合体、イソブチレン重合 35 体もしくはブタジエン重合体を配合することが提案されており、これらは常温における耐衝撃性の

2

向上を示しているが、いずれも曲げ剛さは著しく低下し、そして低温における脆弱性に関しては実際にそれほど効果を示さないものもある。

本発明の目的は、高い水準の曲げ剛さを保持しながら、耐衝撃性特に低温における脆弱性が改善されたポリプロピレン組成物を提供することにある。

本発明者等は研究を重ねた結果、PPに対しポリエチレンと、ゴム状のスチレン-ブタジエン共重合体及びエチレン-プロピレン-非共役ジエン 10 共重合体の両者とを、適当な割合で配向することによつて所期の目的組成物が得られることを見出し本発明に至つた。

本発明の特徴は、PPとポリエチレンの混合物 15 に対し上記二種のゴム状成分を特定の割合で配合することによつて、これらゴム状成分をそれぞれ単独に配合した場合には実現することのできない高い曲げ剛さとすぐれた低温耐衝撃性とを同時に付与するという予期し得ない相乗的效果を発現せしめた点に存する。

本発明の樹脂組成物は、Aアイソタクチックポリプロピレン50~84重量%、B高密度ポリエチレン10~35重量%、C溶液重合法によるスチレン-ブタジエン共重合体少なくとも2重量% 及び、Dエチレン-プロピレン-非共役ジエン三元重合体少なくとも2重量%、但しCとDとの含量6~15重量%、から本質的に成る。

本発明におけるAアイソタクチックポリプロピレンの製造方法および特性は当業者に周知であり、これはアイソタクチック部分の含有量30%以上、密度0.880~0.920g/cm³(23℃)、溶融流れ(MFI)は230℃、2.16kgの荷重下で0.9~30の範囲にある結晶性のものである。またB高密度ポリエチレンは、低圧法ないし中圧法によつて得られる密度0.93~0.98、メルトインデックス(190℃、2.16kg荷重)0.3~30のものである。C溶液重合法によるスチレ

ン-ブタジエン共重合体は、少なくとも 40 モル % のブタジエンを含有するランダムあるいはブロック共重合体のゴム状物質であつて、その製造方法および特性は例えば特公昭 3 6 - 1 5 3 8 6 号、同 3 6 - 1 9 2 8 6 号、同 3 8 - 2 3 9 4 号および同 3 9 - 1 1 0 9 0 号に明らかにされている。D エチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合体は密度が約 0.83 ~ 0.88 の範囲にあるゴム状物質であり、それらの製造方法および特性は広く知られている。

上記四成分の配合比について説明すれば次の通りである。PP は本発明組成物の主量成分をなすものであつて、組成物中 50 ~ 84 % を占めることができる。(B)成分の高密度ポリエチレンは組成物中に 10 ~ 35 重量 % の範囲内で配合される。B 成分の配合割合が 10 % 未満の場合には本発明組成物の剛性率が低下し、流れ特性も悪くなるし又脆化温度も改良されない。また 35 % を超えて配合しても脆化温度の改良とならない。C 及び D 成分のスチレン-ブタジエン共重合体及びエチレン-プロピレン-非共役ジエン三元共重合体は組成物中に各々少なくとも 2 重量 % で両者の含量が 6 ~ 15 重量 % 配合されるが、その下限以下では本発明組成物の脆化温度が改良されず、その上限を超えて配合しても脆化温度の改良は頭打ちとなり、それにもかかわらず一方流れ特性及び熱劣化性は低下し好ましくない。

各成分を配合するに当つては、それぞれの成分が変質しない条件下に常法例えばロール、バンパリーミキサーもしくは溶融押出機による機械的方法、溶媒に溶解した後非溶媒によつて沈殿させる溶液混合法等いずれの方法をも適用することができる。四成分を同時に混合してもよく、また予め B, C 及び D 成分を混合したものを A ポリプロピレンに配合することもできる。

※ 以下実施例及び比較例を掲げて本発明を更に具体的に説明する。これらの例において、低温脆弱性(脆化温度)はモーター駆動脆化温度試験機を用い ASTM D-746 に準じて測定した。曲げ剛さ(曲げ剛性率)は ASTM D-747-58 T に従つた。流れ特性は JIS、K-6758 に準じ 2.16 kg の荷重下 230℃ で 10 分間に吐出される樹脂組成物をグラム数で表わす。尚、各組成量はすべて重量 % で表わす。

10 実施例 1

ポリプロピレン(MFI, 4, 密度 0.90) 60%, ポリエチレン(M, I, 5, 密度 0.96) 30%, 25% のスチレンを結合含有するランダム型ゴム状スチレンブタジエン共重合体(フィリッブスベトロリウム社製、商品名ソルブレン 1204)5%, 50% のプロピレンを含有するゴム状エチレンプロピレン非共役ジエン共重合体(U. S. ラバー社製、商品名ロイヤレン 502)5% からなる組成物を 8 インチロールミル上で 170℃ にて、先ず両ゴム全量および、ポリプロピレン 5%, ポリエチレン 5% を予じめ 3 分間融和しさらに残りのポリプロピレンおよびポリエチレン全量を 6 分間混練配合した。この組成物をプレス成形機により 230℃ にて 5 分間予熱した後、5 分間 100 kg/cm² にて加圧後 20 ~ 25℃ にて水冷し、厚さ 2 mm および 1 mm のシートを作成して 20℃ に 24 時間放置後、試験を行なつた。脆化温度は -27.8℃、曲げ剛性率は 13.7 × 10⁴ psi, MFI は 3.7 であつた。

以下、組成物の配合組成を変えたものについて同様の方法で試験した結果をまとめて第 1 表に示す。なお、ポリエチレンおよびいずれのゴム状物質をも加えないポリプロピレンの脆化温度は +20℃、曲げ剛性率は 16.0 × 10⁴ psi であつた。

※ 35 た。

第 1 表

	配 合 組 成 重 量 %				曲げ剛性率 psi × 10 ⁴	脆化温度 ℃	MFI g/10 分
	ポリプロピ レン	ポリエチレン	スチレンブ タジエン共 重合体	エチレンプロ ピレン非共 役ジエン共 重合体			
対照例 1	100	0	0	0	16.0	+20.0	4.0
対照例 2	60	40	0	0	12.6	+22.3	6.4
対照例 3	60	30	10	0	10.8	+16.0	4.9
対照例 4	60	30	0	10	8.8	+14.6	3.5
対照例 5	40	50	5	5	8.0	-5.2	5.3

5

6

	配 合 組 成 重 量 %				曲げ剛性率 psi × 10 ⁴	脆化温度 ℃	MFI g/10分
	ポリプロピ レン	ポリエチレン	スチレン・ブ タジエン共 重合体	エチレン・プロ ピレン非共役ジ エン共重合体			
対照例 6	60	15	20	5	9.6	-28.3	2.2
対照例 7	60	15	5	20	7.9	-25.2	2.0
対照例 8	86	10	2	2	14.2	+0.2	3.7
本発明 1	60	30	5	5	13.7	-27.8	3.7
本発明 2	79	15	4	2	12.5	-13.8	2.9

第1表から明らかな如く本発明の目的とする配合組成物は他の配合組成物に比較して曲げ剛性率は高く、脆化温度が著しく改善されている。

実施例 2

ポリプロピレン (MFI, 4, 密度0.90) 70%、ポリエチレン (MI 5, 密度0.96) 15%、48%のスチレンを結合含有するランダム型ゴム状スチレン・ブタジエン共重合体 (フィリップスヘトロリウム社製、商品名ソルブレン ☆

☆303) 5%、50%のプロピレンを含有するゴム状エチレン・プロピレン非共役ジエン共重合体 (USラバー社製、商品名ロイヤレン502) 5%からなる組成物を実施例1と同じ方法にて試験した。脆化温度は-29.0℃、曲げ剛性率は11.2 × 10⁴ psi, M. F. I は3.9であつた。

以下同様にして配合組成を変化させた例を第2表にまとめて示す。

第 2 表

	配 合 組 成 重 量 %				曲げ剛性率 psi × 10 ⁴	脆化温度 ℃	MFI g/10分
	ポリプロピ レン	ポリエチレン	スチレン・ブ タジエン共 重合体	エチレン・プロ ピレン非共役ジ エン共重合体			
対照例 9	100	0	0	0	16.0	+20.0	4.0
対照例 10	70	30	0	0	13.0	+24.7	5.2
対照例 11	70	20	10	0	11.3	+11.3	4.7
対照例 12	70	20	0	10	10.3	+10.5	4.4
対照例 13	40	50	5	5	8.5	-6.1	4.9
対照例 14	60	15	20	5	9.7	-26.5	2.0
対照例 15	60	15	5	20	9.2	-29.2	2.3
対照例 16	86	10	2	2	14.4	+0.6	3.9
本発明 3	70	20	5	5	11.2	-29.0	3.9
本発明 4	80	10	7	3	12.2	-12.6	4.0

特許請求の範囲

1 Aアイソタクチックポリプロピレン50~84重量%、B高密度ポリエチレン10~35重量%、C溶液重合法によるスチレン・ブタジエン共重合体の少なくとも2重量%及びDエチレン・プロピレン・非共役ジエン三元重合体の少なくとも2重量%、但しCとDとの含量6~15重量%、から

35 本質的に成ることを特徴とするすぐれた低温耐衝撃性を有する四成分系の成型用樹脂組成物。

引用文献

特 公 昭46-32746